

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-270877

⑫ Int.Cl. 4

D 06 M 15/693
C 08 J 5/08

識別記号

CEQ

庁内整理番号

6768-4L
6363-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ゴム補強用ガラス繊維コード

⑮ 特願 昭62-106742

⑯ 出願 昭62(1987)4月30日

⑰ 発明者 関口 真人	三重県津市高茶屋小森町4902番地 内	日本硝子繊維株式会社
⑰ 発明者 岡村 昭信	三重県津市高茶屋小森町4902番地 内	日本硝子繊維株式会社
⑰ 発明者 田鍋 治浩	三重県津市高茶屋小森町4902番地 内	日本硝子繊維株式会社
⑰ 発明者 尾山 元文	神奈川県横須賀市ハイランド5-27-6	
⑰ 発明者 森 修	神奈川県鎌倉市稻村ヶ崎5-3-3	
⑰ 出願人 日本硝子繊維株式会社	三重県津市高茶屋小森町4902番地	
⑰ 出願人 日本ゼオൺ株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号	
⑰ 代理人 弁理士 土屋 勝		

明細書

ガラス繊維コードと耐熱性ゴムとの接着性を向上させることができるようとしたものである。

1. 発明の名称

ゴム補強用ガラス繊維コード

2. 特許請求の範囲

レゾルシン-ホルマリン複合物及びヨウ素化合物以下のニトリル基含有高分子和成合体ゴムから生として成る組成物で被覆されたゴム補強用ガラス繊維コード。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性ゴムに対する接着強度が改善されたゴム補強用ガラス繊維コードに関する。

(発明の概要)

本発明は、ゴム補強用ガラス繊維コードにおいて、ガラス繊維コードが特定の被覆組成物を有することにより、

(従来の技術)

従来、タイヤ用ベルト、タイヤ、ゴムホースなどで用いられるゴム補強用ガラス繊維コードはレゾルシン-ホルマリン (R-P) 樹脂とゴムラテックス (S) の混合液 (RFL液) で被覆処理され、乾燥により形成された被膜を有する。この被膜はゴムとガラス繊維との接着を良好にするものである。R/Pの比率及びゴムラテックスの種類については種々の提案がなされ、ゴムラテックスとしてはビニルビリジン-スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、ネオブレンゴムラテックス、ブタジエンゴムラテックスなどが使用されている (特公昭47-37513号、特開昭50-42194号など)。このような従来のゴム補強用ガラス繊維コードはクロロブレンゴムに対しては良好な接着性を示す。

特開昭63-270877(2)

(発明が解決しようとする問題点)

近年、各分野で耐熱性ゴムの需要が増大し、例えば、自動車用タイミングベルトにおいては、自動車エンジンルームの温度上界に伴ってベルトの耐熱性要件がきびしくなり、ベルト材質もクロロブレンから水素化ニトリルゴム (H-NBR、ニトリル基含有高飽和重合体ゴム) へ移行しつつある。しかし、前記した従来のガラス織維コードの、RFL液で施こされた被膜は耐熱性が不充分なこと及び耐熱性ゴムとの接着強度が低いことのため、このコードを用いたベルトは寿命が短いという欠点を有する。この従来のガラス織維コードの接着性を改善するために、ゴム配合物のガソリン溶液からなるゴム糊のような二次処理剤による処理が知られている (例: 日本接着協会誌 Vol.7, No.5 (1971) p. 23~29) が、二次処理剤の耐熱性が不充分なため、ベルトの寿命が短い欠点を克服するには至っていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、前記問題点を解消するため観察研究を行った結果、二次処理を行わなくとも、耐熱性ゴム、特にH-NBRとの接着が良好で、かつ耐熱性にすぐれた被膜を有するゴム補強用ガラス織維コードを得ることができ、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、レゾルシン-ホルマリン複合物及びヨウ素価が1.20以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムから主として成る組成物で被覆されたゴム補強用ガラス織維コードに係る。

本発明で用いられるニトリル基含有高飽和重合体ゴムはヨウ素価が1.20以下であることが、ゴムのフィルム強度及び耐熱性ゴムに対する接着強度の観点から必要であり、このヨウ素価は0~1.0であることが好ましい。なお、ヨウ素価はJIS K 0070に従って求めた値である。

このニトリル基含有高飽和重合体ゴムは不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴムの共役ジエン単位部分を水素化したもの; 不飽和ニトリル-共役

ジエン-エチレン型不飽和モノマー三次元共重合ゴム及びこのゴムの共役ジエン単位部分を水素化したもの; 不飽和ニトリル-エチレン型不飽和モノマー系共重合ゴムが挙げられ、不飽和ニトリル-エチレン型不飽和モノマー系共重合ゴムにおいては、隣不飽和モノマーの一部をビニルノルボーネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンのような非共役ジエンで置換して共重合させたものであってもよい。

これらのニトリル基含有高飽和重合体ゴムは具体的にはブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム、イソブレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム、イソブレン-アクリロニトリル共重合ゴムなどを水素化したもの; ブタジエン-メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合ゴムなど及びこれらを水素化したもの; ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルクロロアセテート-アクリロニトリル

共重合ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルノルボーネン-アクリロニトリル共重合ゴムなどが例示でき、通常の重合手法及び通常の水素化方法を用いることにより得られる。

レゾルシン-ホルマリン (RFL) 複合物におけるレゾルシンとホルマリンとの重量割合は好ましくは1:0.5~3であり、さらに好ましくは1:1~2である。

RFL複合物と前記ニトリル基含有高飽和重合体ゴムとの重量割合は好ましくは1:5~15、さらに好ましくは1:8~13である。

前記被膜の量はガラス織維コードに対して好ましくは1.0~2.5重量%、さらに好ましくは1.5~2.0重量%である。

本発明のゴム補強用ガラス織維コードは、ガラス織維コードにレゾルシン-ホルマリン複合物と前記ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスとの水性混合物を通常の方法で所定量付着させた後、150~350℃、好ましくは200~300

特開昭63-270877(3)

0セで熱処理することにより得られる。

ここで、前記ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスは通常軽相法により調製することができる。即ち、ニトリル基含有高飽和重合体ゴムの溶液と乳化剤水溶液とを混合し、強攪拌により該ゴムを微粒子として水中に乳化分散させ、更に溶剤を除去することによってニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックスが得られる。溶剤としては該ゴム可溶性の、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類などが単独あるいは混合して用いられる。

前記乳化剤水溶液に使用される乳化剤としては、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、ロジン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステルなどのカリウム塩、ナトリウム塩、ポリオキシエチレン系のノニオン性乳化剤など一般に知られているものが、単独あるいは混合して用いられ

れる。乳化分散させる際の搅拌機としては、各種のホモミキサー、超音波乳化機などが使用される。乳化液からの溶剤の除去はステームストリッピング法などの公知の方法により行われる。

本発明のゴム複強用ガラス繊維コードの製造に使用される前記水性混合物において、レゾルシン-ホルマリン縮合物の代わりにレゾルシン-クロロフェノールホルムアルデヒド共縮合物（例えばICI社製のパルカボンドE）を用いてもよく、また両者を併用してもよい。また、前記水性混合物は必要に応じてカーボンブラックといった充填剤や、加硫剤、加硫促進剤を含有することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の記載において、部及びgは重量基準による。

ヨウ素価2.8の水素化ニトリルゴム“Zetpol 2020”（日本ゼオン社製）100gをメチルエ

チルケトン450gとシクロヘキサン450gの混合溶媒に溶解させた。この溶液にオレイン酸カリウム3g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1g及び水酸化カリウム0.1gを加えて搅拌した。こうして得られた溶液に水1,000gを加え、室温でTK-ホモミキサーM型（特殊機器工業社製）を用いて10,000rpmで10分間強攪拌を行った。得られた乳化液から、ステームストリッピングにより溶媒を除去し、次いでエバボレーターを用いて濃縮し、固形分の割合が約30%の水性分散体を得た。更に、室温で3,000rpmで15分間遠心分離をし、過剰の乳化剤の除去及び濃縮を行い、固形分40%のZetpol 2020ラテックスを得た。

このラテックスとレゾルシン（R）-ホルマリン（F）縮合物（R/F=1/1.5）の水溶液（固形分6%）とを用い、次の配合处方で処理剤を調製した。

レゾルシン-ホルマリン縮合物の水溶液
-----100部

Zetpol 2020 ラテックス -----150部
水 -----25部

この処理剤をガラス繊維ストランド（フィラメント直徑9.0μ、巻平150ヤード/ボンド）に圓形分付着率が1.8%となるように塗布し、250セで1分間熱処理を行った後、所定の本数で合纏して本実施例のゴム複強用ガラス繊維コード（A）を得た。

このガラス繊維コード（A）の評価試験として、下記处方の水素化ニトリルゴム配合物との接着性及びその耐熱老化性について試験を行った。

水素化ニトリルゴム配合物：

	(部)
Zetpol 2020	100
ZnO E1	5
ステアリン酸	1
カーボンブラックSRF（旭カーボン社製）	4.0
チオコールTP95（東レチオコール社製）	5
硅青	0.5
ノクセラ-TT（大内振興化学工業社製）	1.5

特開昭63-270877 (4)

ノクセラ-CZ (大内振興化学工業社製) 1.0
本実施例のガラス繊維コードの上に前記水素化ニトリルゴム配合物を置き、150℃×30分間のアレス加硫によりガラス繊維コードと水素化ニトリルゴム配合物との接着体試料を作製した。この試料について、熱老化試験前の接着強度及び130℃で1～10日間熱老化させた後の各試料の接着強度を測定した。

比較のため、次の配合組成で処理剤を調製した。

レゾルシン-ホルマリン樹合物の水溶液
(R/F = 1/1.5、固形分6%) 100部
SBRラテックス (日本ゼオン製、NIPOL LX110) 75部
ビニルビリジン-スチレン-ブタジエン共重合体
(日本ゼオン製、NIPOL 2510FS) 75部
水 25部

この処理剤を用いて、ガラス繊維ストランド (フィラメント直径9μm、巻手150ヤード/ボンド) に固形分付着率が18%となるように塗布し、250℃で1分間熱処理を行った後、所定本数で合撫してゴム補強用ガラス繊維コード (B) とし、前記と同様の試験をおこなった。また、

ゴム製品の耐熱性を増大させることができる。耐熱性ゴムである水素化ニトリルゴムを本発明のガラス繊維コードで補強することにより寿命の長いタイミングベルトを得ることができる。

代理人 土屋 静

本実施例の水素化ニトリルゴム配合物をメチルエチルケトン30部、トルエン20部の混合溶媒に15%になるように溶解させてゴム糊を得、このゴム糊を用いて前記ガラス繊維コード (B) に固形分付着率が2%となるように塗布し、室温で乾燥した後、120℃で3分間加熱処理してガラス繊維コード (C) とする。そして前記と同様の試験を行った。

得られた結果を次表に示す。

	ガラス 繊維コ ード	各熱老化試験日敗後の接着強度 (kgf/25m)				
		0日	1日	3日	6日	10日
実施例	A	19.5	18.0	18.0	17.5	17.0
比較例1	B	2.0	1.0kgf	1.0kgf	1.0kgf	1.0kgf
比較例2	C	20.0	16.5	15.0	13.0	12.0

*引張速度5.0mm/minで180℃熱処理試験により測定した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、ガラス繊維コードと耐熱性ゴムとの接着性が向上し、このコードを用いた補強